

Reversibl birinci mertebe reaksiyonlar

- Bu reaksiyonlar ileri ve geri yönlerde belirli hızlarda gelişen reaksiyonlardır. Bu ayrı yön için iki ayrı hız sabiti vardır. Basit bir reversibl reaksiyon;



Bu reaksiyonun A'ya göre hızı yazılırsa;

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_2[B]$$

A bir reaktif olduğundan konsantrasyonu daima azalır. $[B] = [A]_0 - [A]$

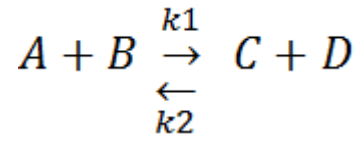
$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= -k_1[A] + k_2([A]_0 - [A]) = k_2[A]_0 - (k_1 + k_2)[A] \\ \frac{d[A]}{dt} &= -k_1[A] + k_2([A]_0 - [A]) = k_2[A]_0 - (k_1 + k_2)[A] \\ &= -(k_1 + k_2)([A] - [A]_{eq}) \end{aligned}$$

- Bu reaksiyon sistemi denge durumuna eriştiği anda sistemin bütün özelliklerinde zamanla değişim “sıfır”dır. Bundan dolayı denge anındaki konsantrasyonun zamanla değişimi “sıfır”a eşittir.

$$\text{denge} = \frac{d[A]}{dt} = 0$$

- İleri $\frac{[B]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}}} = \frac{[A]_0 - [A]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}}} = \frac{k_1}{k_2} = K$ K; denge sabiti
inin geri yöndeki
reaksiyonun hız sabitine oranı , denge sabiti “K” ya eşittir.
Yukarıdaki denge eşitliğinden $[A]_{\text{eq}}$ çözülürse

$$[A]_{\text{eq}} = \frac{k_2}{k_1 + k_2} [A]_0$$



Hız eşitliğini yazınız

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A][B] + k_2[C][D]$$

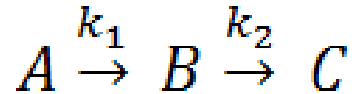
$$\frac{d[A]}{dt} = 0 \text{ denge anında}$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A][B] + k_2[C][D]$$

$$\frac{d[A]}{dt} = 0 \text{ denge anında } k_1[A][B] = k_2[C][D]$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C][D]}{[A][B]} = K \text{ (dengede)}$$

Paralel Birinci Mertebe Reaksiyonlar



A, B ve C maddelerinin herhangi birinin herhangi bir zamandaki konsantrasyonlarını bulmak için önce bu konsantrasyon değerlerinin zamana göre değişimleri hesaplanır.

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = +k_1[A] - k_2[B]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = +k_2[B]$$

$$t=0 \quad [A]=[A]_0; [B]=0; [C]=0$$

1. Eşitliğide tek bir madde olduğundan, [A] azalmaktadır, reaksiyon 1. mertebededir.

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$$

[A]'nın değeri 2. eşitlikte yerine konulursa;

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 [A]_0 e^{-k_1 t} - k_2 [B]$$

- Bu eşitlikte t ve [B] iki değişkendir. Buna göre eşitlik düzenlenip integrali alınır; [B] maddesinin konsantrasyonu bulunur.

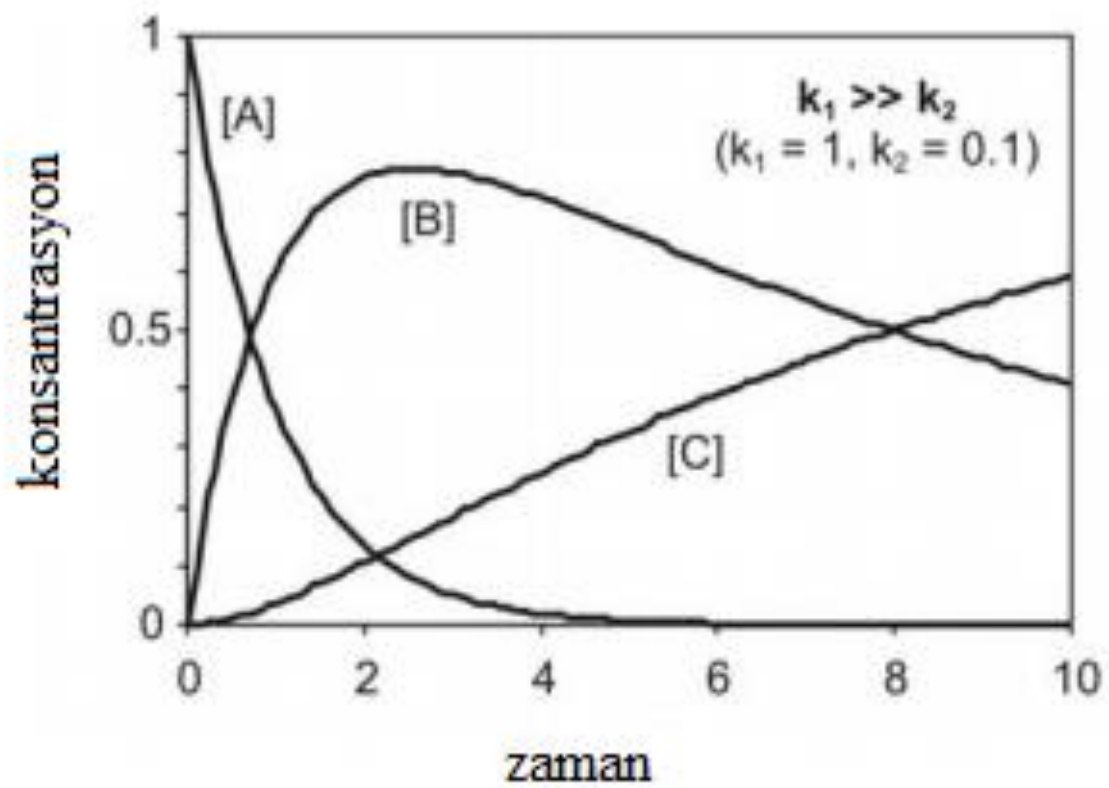
$$[B] = \frac{k_1 [A]_o}{k_2 - k_1} [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}]$$

- C maddesi ortamda bulunan üçüncü maddedir. Bu maddenin konsantrasyonunu bulabilmek için toplam kütle dengesi eşitliğinden yararlanılır.
- TOPLAM KÜTLE DENGESİ: Başlangıçta ortamda sadece A maddesi vardır. Reaksiyon başladığı anda itibaren A maddesini konsantrasyonu azalır C ve B maddeleri oluşmaya başlar.
- $[A]_o = [A] + [B] + [C]$

$$[C] = [A]_o - [A] - [B]$$

[A] ve [B] konsantrasyonu önceden bulunduğuundan, bu eşitlikte yerine konur.

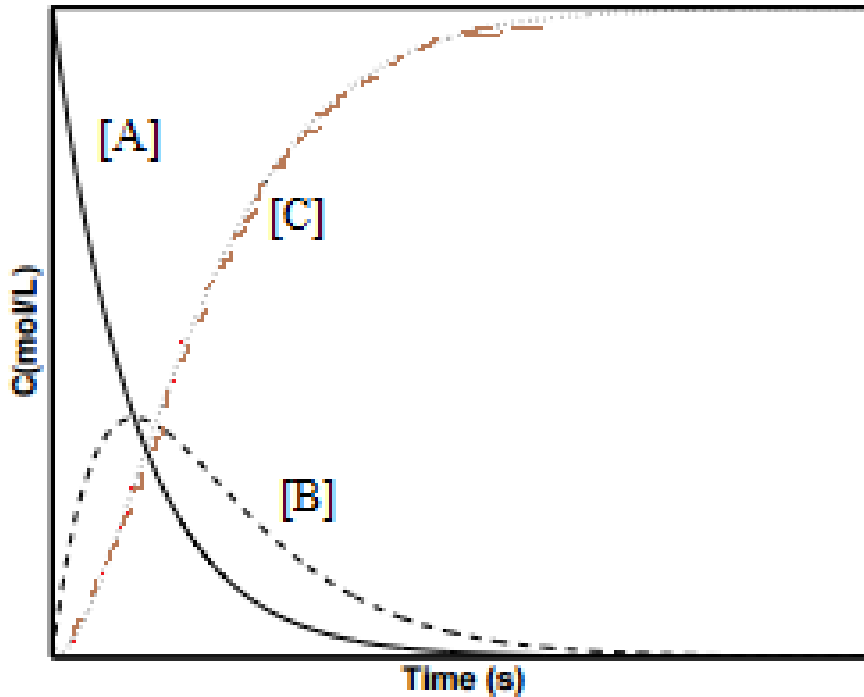
$$[C] = [A]_o \left(\frac{1}{k_2 - k_1} [k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}] \right)$$



$k_2 \gg k_1$ olduğunda C konsantrasyonu

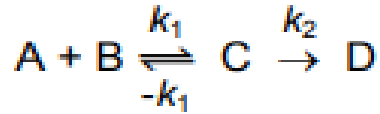
$$[P] \approx [A]_0 \left\{ 1 + \frac{1}{-k_2} k_2 e^{-k_1 t} \right\} = [A]_0 (1 - e^{-k_1 t})$$

$k_2 \gg k_1$ olduğunda reaksiyon yaklaşık olarak $A \rightarrow C$ şekline gelir. Görünür Hız kanunu da birinci mertebeye uyar.



Ön-Denge Reaksiyonları

Birbirini takip eden reaksiyonlara göre biraz daha karmaşık olan reaksiyonlardır.



Bu reaksiyon için hız eşitlikleri yazılırsa

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = -k_1[A][B] + k_{-1}[C]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = +k_1[A][B] - k_{-1}[C] - k_2[C]$$

$$\frac{d[D]}{dt} = +k_2[C]$$

Eğer denge durumundaki bu düzensizliği ihmal edersek;

$$k_1[A][B] = k_{-1}[C] \quad \text{Eşitliğini yazabiliriz.}$$

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C]}{[A][B]} = K$$

$$hız = \frac{d[D]}{dt} = +k_2[C] = k_2 K[A][B]$$

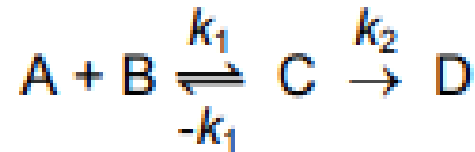
Bu reaksiyonları analitik olarak Çözemeyiz ancak bazı durumlarda basitleştirebiliriz. $k_{-1} \gg k_2$ olduğunda A ve B reaktifleri ile C ara ürünü arasında bir denge oluşur. D'nin oluşabilmesi C'in yavaşça bozunması ile gerçekleşir.

Bu durumda reaksiyon 2. mertebe

KARARLI HAL YAKLAŞIMI

Reaksiyon mekanizmasında eğer bir reaktif ara ürün durumda çok düşük konsantrasyonda ve sabit ise bu ara ürünün konsantrasyonunun zamana göre değişimi “SIFIR” kabul edilir.

Böyle bir reaksiyonda [C] ara üründür.



Kararlı Hal Yaklaşımına göre;

$$\frac{d[C]}{dt} = 0 = k_1[A][B] - k_{-1}[C] - k_2[C]$$

$$k_1[A][B] = [C](k_{-1} + k_2)$$

$$[C] = \frac{k_1[A][B]}{(k_{-1} + k_2)}$$

D' ürününün oluşum hızı bu durumda

$$hız = \frac{d[D]}{dt} = k_2[C] = \frac{k_1 k_2 [A][B]}{(k_{-1} + k_2)}$$

Kararlı Hal Yaklaşımı

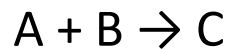


$$\text{hız} = \frac{d[D]}{dt} = k_2 [C] = \frac{k_1 k_2 [A][B]}{(k_{-1} + k_2)}$$

$k_{-1} \ll k_2$ olduğunda; paydadaki k_{-1} ihmal edilebilir. Bu durumda
 $\text{Hız} = k_1 [A][B]$

Basit bir şekle dönüşür.

$k_2 \gg k_1, k_{-1}$ ise



Oluşan C hemen ürünlere dönüşecektir. Bu durumda k_{-1} hızıyla gerçekleşen reaksiyonun oluşma ihtimali çok düşük olacaktır.